

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-232523

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月16日

B 01 D 71/56

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 複合膜

⑮ 特 願 平2-26778

⑯ 出 願 平2(1990)2月6日

⑰ 発 明 者 小 長 谷 重 次 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 吉 田 清 司 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 森 野 盛 雄 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合膜

## 2. 特許請求の範囲

1. 多孔性基材からなる支持層と該支持層の表面に形成された活性層とを有する複合膜であって、該活性層が、主として芳香族ジアミンと脂肪族ジアミンとからなるジアミン成分、および芳香族ジカルボン酸成分を、構成成分とするコポリアミドを含有する複合膜。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、選択透過性膜、特に、逆浸透膜、限外濾過膜などとして用いられる複合膜に関する。

(従来の技術)

溶液、乳濁液、懸濁液などの液体混合物中の特定の成分を選択的に透過させ、混合物から所望の成分をその他の成分と分離し得る膜は、選択透過性膜と総称される。選択透過性膜としては、逆浸透膜(RO膜)、限外濾過膜(UF膜)などがあ

る。

逆浸透膜は、分子径の小さい分子やイオンの分離が可能であり、海水の淡水化、医薬品用の滅菌水の製造、半導体工業用の超純水の製造、排水処理、食品の濃縮などに用いられている。限外濾過膜は、溶液またはエマルジョンからコロイド、タンパク質、微生物、合成高分子などの比較的分子径の大きい物質を分離することが可能であり、食品工業、医薬品工業、醸造、発酵などの分野で、精製あるいは濃縮操作にいられている。

このような選択透過性膜は、通常細孔を有する有機重合体製の膜である。これらの膜は、その構造から、(1)有機重合体からなり、均質で緻密な細孔を有する均質膜；(2)多孔質構造の有機重合体からなる膜を支持体とし、この表面に支持体と同質の重合体からなり、緻密な細孔を有する表面重合体層が形成された非対称膜；(2)シリカ、アルミナなどの有機多孔質膜やポリエチレン、ポリプロピレンなどの有機多孔質膜を支持体とし、この表面に(1)と同様の均質で緻密な細孔を有する有機重合

体の膜を形成させた複合膜に分類される。

これらの膜に使用される有機重合体としては、酢酸セルロースや芳香族ポリアミドなどが一般的である。酢酸セルロースを用いた選択透過性膜は、透水速度および溶質の除去率において非常に優れているが、耐熱性、耐薬品性、耐有機溶剤性、耐バクテリア性などは充分でない。他方、芳香族ポリアミドを用いた選択透過性膜は、酸化性の塩素に弱く、耐塩素性に欠ける。

膜をRO膜として使用する場合、膜には高い圧力が付与される。例えば、海水の淡水化は、50kg/cm<sup>2</sup>以上の高圧下で実施される。したがって、高圧下で膜性能に変化がなく、膜の圧密化が起こりにくい、つまり耐圧密性に優れた膜であることが必要である。

単一素材からなる非対称膜である中空糸膜は、モジュール容積当りの膜面積が大きく、装置を小型化できる。さらに単一素材からなるため、生成水を汚染することが少なく、好ましいものである。しかし中空糸膜の集合体からなるモジュールは、

その構造から、ファウリングに弱い。さらに、耐圧密性は、膜の素材や膜の形態に依存し、一定値以上の耐圧密性を有する膜を安定に製造することが難しい。

本願発明者らは、特開昭62-213807号公報、特開昭62-244403号公報および特開昭62-244404号公報に、芳香族ジアミンであるジアミノジフェニルスルホンおよび／またはその誘導体；脂肪族ジアミンであるピペラジンおよび／またはその誘導体；およびイソフタル酸、テレフタル酸および／またはそれらの誘導体からなるコポリアミドを、有機重合体として使用した、選択透過性膜を提案した。このようなコポリアミドは耐塩素性に優れ、このような膜素材を用いて製造された中空糸膜は、良好なRO膜特性を有する。しかし、この中空糸膜は、分離性能および耐圧密性が不十分であった。（発明が解決しようとする課題）

本発明は、上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、耐塩素性および耐圧密性に優れ、選択透過性膜、特に、RO膜とし

て有用な複合膜を提供することにある。

（課題を解決するための手段および作用）

本発明の複合膜は、多孔性基材からなる支持層と該支持層の表面に形成された活性層とを有する複合膜であって、該活性層が、主として芳香族ジアミンと脂肪族ジアミンとからなるジアミン成分、および芳香族ジカルボン酸成分を、構成成分とするコポリアミドを含有し、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の複合膜において支持層を形成する多孔性基材としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアミドイミド繊維、ポリイミド繊維、アクリル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維などの有機繊維；または、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維からなる織布または不織布のシートまたは管が用いられる。このような基材には、あらかじめポリスルホン、ポリスルホンエーテルなどの有機高分子化合物を塗布してもよい。これらの基材は、孔径が0.1μm以上の細孔を有する。基材の厚さは特に制限されないが、3

00μm以下であることが好ましい。

本発明の複合膜の活性層の主成分である共重合ポリエステルに用いられる芳香族ジアミン化合物としては、以下のようなものが用いられる。o-、m-またはp-フェニレンジアミン、1,3,5-フェニントリアミン、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、o-またはp-トルエンジアミン、4-クロロ-1,2-フェニレンジアミン、5-クロロ-p-フェニレンジアミン、4,5-ジクロロフェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-тетраметилдифенилметан、4,4'-ジアミノ-3-エチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-5,5',6,6'-тетраметилдифенилметан、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジベンジル、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ

ジフェニルエーテル、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノベンゼンスルホアニリド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロプロパンなどが挙げられる。特に、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゼンスルホア

ニリド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどのジアミノジフェニルスルホンまたはその誘導体が好ましい。これらの芳香族ジアミンは、2種以上併用してもよい。この場合、混合割合は特に制限されない。

脂肪族ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、ジアミノジエチレンジア

ミンなどの鎖状脂肪族ポリアミン；ビス(アミノプロピル)ピペラジン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサンなどの脂環式ポリアミン化合物；ホモピペラジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、trans-2,5-ジメチルピペラジン、cis-2,5-ジメチルピペラジン、2,6-ジメチルピペラジン、2,3,5-トリメチルピペラジン、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタメチルピペラジン、2,2,5,5-テトラメチルピペラジン、2,2,3,3,5,5,6-ヘキサメチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2,5-ジエチルピペラジン、2,3,5-トリエチルピペラジン、2,2,3,3,5,5,6-ヘキサエチルピペラジン、2,3,5,6-テトエチルピペラジン、2-プロピルピペラジン、2,6-ジプロピルピペラジン、2,3,5-トリプロピルピペラジン、2,3,5,6-テトラ-n-プロピルピペラジン、2-ブチルピペラジン、2,5-ジ-n-ブチルピペラジン、2,5-ジ-tert-ブチルピペラジン、2,3,5-トリ-n-ブチルピペラジン、2-ペンチルピペラジン、2-デシルピペラジン、2,5-ジフェニルピペラジン、2-フェニルピペ

ラジン、2,3,5,6-テトラフェニルピペラジン、2-ナフチルピペラジン、2,5-ジナフチルピペラジン、2-トリルピペラジン、2,5-ジトリルピペラジン、2,3,5,6-テトラトリルピペラジン、ジビペリジルプロパンなどの脂肪族環状ポリアミンなどが挙げられる。特に、ピペラジン、2-メチルピペラジンおよびtrans-2,5-ジメチルピペラジンが好ましく、これらのジアミン化合物は、コポリアミドのアミド系溶媒やグリコール系溶媒に対する溶解度を改善して、複合膜の調製を容易にする。これらの脂肪族ジアミン化合物は単独で使用する事が好ましい。しかし、膜の用途、要求される特性に応じて、2種以上を混合して使用することも可能である。

上記芳香族ジアミン化合物と脂肪族ジアミン化合物との混合比は、複合膜のRO膜としての特性、化学的性質、および物理的性質に大きな影響を及ぼす。その混合比は、通常モル比で95:5～50:50、さらに90:10～60:40であることが好ましい。さらに、複合膜の調製時の、コポリアミドのアミド系

溶媒に対する溶解性を考慮すると、全ジアミン化合物中に脂肪族環状ジアミン化合物が、5～60モル%含有されることが好ましく、さらに、好ましくは5～40モル%含有される。脂肪族環状ジアミン化合物が60モル%以上であると、得られるコポリアミドの、アミド系溶媒あるいはグリコール系溶媒に対する溶解度が著しく低下し、複合膜に、均一で薄い活性層を形成することが困難となり、膜の性能が低下する。

芳香族ジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ナフタリンジカルボン酸、1,3-ナフタリンジカルボン酸、1,4-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、1,6-ナフタリンジカルボン酸、1,7-ナフタリンジカルボン酸、1,8-ナフタリンジカルボン酸、2,3-ナフタリンジカルボン酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸およびこれらの酸のハロゲン化物(例えば、塩化物、臭化物)が用いられる。特に、イソフタル酸ジクロリドまたはテ

レフタル酸ジクロリドは、コポリアミドの調製時に使用されるN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性アミド系溶媒に対する溶解性の点から好ましく使用される。これらの芳香族ポリカルボン酸は、2種以上を併用してもよく、その混合比は特に制限されない。

特に好ましくは、コポリアミドは、芳香族ジアミン化合物として、3,3'-および/または4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、脂肪族ジアミン化合物として、ピペラジン、2-メチルピペラジン、およびtrans-2,5-ジメチルピペラジンから選択される少なくとも1種を、芳香族ジカルボン酸化合物として、イソフタル酸ジクロリドおよび/またはテレフタル酸ジクロリドを用いて調製される。

コポリアミドは、上記のジアミン成分とジカルボン酸成分を用いて、一般的な低温溶液重合法によって調製される。例えば、上記芳香族ジアミンと脂肪族ジアミンとの混合ジアミン成分と、芳香族ジカルボン酸成分(好ましくは、芳香族ジカルボン酸ジクロリド)とを、等モルで、適当な溶媒

に溶解させ、50℃以下の温度で重合させる。溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性アミド系溶媒が好ましい。そして、得られたコポリアミドは、0.5g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液が、30℃で、0.5～2.0、特に、0.5～1.5の還元粘度を有することが好ましい。さらに好ましい還元粘度は、0.6～1.0である。還元粘度が0.5以下であると、コポリアミドの膜形成能が低下し、多孔性基材上で活性層を形成し得なくなる。他方、還元粘度が2.0以上であると、複合膜調製時にコポリアミドを溶解させた溶液の粘度が高くなり、基材にコポリアミド溶液を均一に塗布、あるいは浸せきすることが困難となり、複合膜の性能が低下する。

本発明の複合膜の製造方法を以下に述べる。

まず、前記コポリアミド、その溶剤、必要に応じて非溶剤および金属塩を含有する製膜液を調製し、これを上記多孔製基材に塗布、あるいは含浸させる。製膜液を塗布する方法としては、ロールコート、スプレー、キャストイング、ボブによる

塗布、機械的な押しだし塗布法など、当業者に周知の何れの方法も使用できる。非溶剤は、コポリアミドが活性層を形成する際の細孔形成剤として働き、金属塩は、活性層の細孔構造を緻密で均一なものにする。

上記のコポリアミドの溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドンなどのアミド系溶媒が用いられる。その他、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラエチレングリコール、分子量200以上のポリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなども用いられる。これらの溶剤の2種以上を適当な割合で混合して用いたり、他のアルコール系溶媒と混合して用いることも可能である。しかし、コポリアミドの溶解性を考慮すると、溶剤の50重量%以上がアミド系溶剤である

ことが好ましい。特に、N,N-ジメチルアセトアミドとN-メチル-2-ピロリドンとの混合溶媒は、膜の透水性、塩除去性を向上させ、RO膜として好適な膜を提供する。多孔性基材として、ポリスルホン、ポリスルホンエーテルなどのアミド系溶媒に可溶性ポリマーが使用されている場合は、テトラエチレングリコール、分子量200以上のポリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコール系溶剤を使用することが好ましい。

製膜液に含有されるコポリアミドの非溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、グリセリン、ポリグリセリンおよびその誘導体などが用いられる。上記非溶剤の中でも、ポリグリセリンは、膜の透水性、塩除去性を向上させるので好ましい。ポリグリセリンの数平均分子量は200~1000が好ましく、さら

に、数平均分子量250~750のポリグリセリンを用いることによって、高塩除去率の膜を得ることができる。分子量が1000以上のポリグリセリンを用いた場合、後に活性層からポリグリセリンを除去することが困難であり、それによって、得られる膜の可塑性が増す。さらに熱分解し易くなるなどの、膜として好ましくない性質も生じる。他方、分子量が200以下であると、活性層に十分に細孔が形成されず、良好なRO膜特性が得られない。数平均分子量の異なる2種以上のポリグリセリンを混合して用いてもよい。非溶剤は、その50重量%以上がポリグリセリンまたはその誘導体であることが好ましい。ポリグリセリンは、コポリアミドの貧溶媒であるアルコールまたはグリコール系溶媒と混合して用いることもよい。市販されているポリグリセリンは、通常約10%の水が含まれている。水を含有するポリグリセリンを用いた場合、活性層に良好な細孔構造を付与することができず、膜の耐圧性が低下する。したがって、ポリグリセリンの含水量を1%以下にすることが好ましい。

非溶剤の添加量は、製膜液に含有される有機化合物や無機化合物の種類と量に依存するが、通常、コポリアミドに対して5~40重量%、好ましくは10~20重量%である。非溶剤が40重量%以上であると、製膜液中でコポリアミドが相分離し、系が不均一となり易く、良好な活性層が得られない。さらに活性層中に空洞(キャビティ)が多くなり、膜の耐圧性が著しく低下する。

製膜液にはさらに活性層の細孔構造を改善するために、金属塩が添加されてもよい。金属塩としては、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が使用される。アルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの塩化物、臭化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩が挙げられる。特に、これらのアルカリ金属の塩化物または塩化物の水和物が、製膜液への溶解性および高温での安定性に優れるため好ましい。アミド系の溶媒を使用する場合は、塩化リチウムまたは、塩化リチウム1水和物などの水和物が好ましく使用される。アルカリ土類金属塩としては、マグネシウムまたはカル

シウムの塩化物、臭化物、硝酸塩、酢酸塩などがある。特に、塩化マグネシウムおよび塩化カルシウムが、製膜液への溶解性と安定性の点から好ましい。塩化マグネシウム6水和物、塩化カルシウム2水和物、塩化カルシウム6水和物などの水和物も好ましい。

これらの金属塩の添加量は、塩の種類、溶剤の種類、および目的とする膜の性能に依存する。一般に、コポリアミドの10重量%以下であることが好ましい。金属塩の溶解性を向上させるために、製膜液に少量の水、例えば、製膜液の10重量%までの水を添加してもよい。ここで添加した水は、活性層の多孔度を調整する働きもする。

上記の成分を、窒素などの不活性雰囲気下、室温から200℃、好ましくは50~150℃で混合攪拌して製膜液を調製する。この製膜液は上記の条件下で2~16時間攪拌して均一な分散液とすることが好ましい。しかし、150℃以上の高温下では、コポリアミドおよび溶媒の分解が起こり易くなるので攪拌時間を短縮する必要がある。

製膜液中のコポリアミドの量は、製膜液の全重量に対して、10～35重量%、特に20～30重量%が好ましい。35重量%以上では、製膜液の粘度が高くなり過ぎ、10重量%以下では、活性層の形成が困難となる。

得られた製膜液を、減圧下で充分に脱泡した後、多孔性基材上に均一に塗布するか、あるいは含浸させる。このような製膜液の付与は、一般に大気中で実施される。しかし、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気下で、雰囲気中にアルコールまたはグリコール系化合物の蒸気や水蒸気を混入させて、活性層のRO膜特性を制御することも可能である。この時雰囲気を室温以上に加熱することも好ましい。雰囲気温度は製膜液の溶媒の温度に依存するが、溶剤の沸点以下、好ましくは、40～120℃である。

上記のようにして製膜液が付与された基材を、加熱して適量の溶媒を蒸発させて基材上に活性層を形成させる。この活性層の厚みは、0.01～50μmであることが好ましい。加熱温度は溶媒の種類

に依存するが、N,N-ジメチルアセトアミドを用いた場合は、100～150℃、好ましくは100～120℃である。加熱時間は加熱温度に依存するが、100～120℃の温度範囲で、5～30分である。

さらに、活性層が形成された基材をコポリアミドの貧溶媒（ゲル化溶媒）に浸漬して、コポリアミドを凝固させる。これによって活性層のコポリアミドが均一で緻密な構造となり、優れたRO膜特性を発揮する。活性層の厚みが1μmより大きい場合は、活性層の表面のみが緻密な構造となり、活性層は非対称膜の形態をとる。この場合、実質的な活性層は、活性層表面の1μm程度である。ここで使用されるゲル化溶媒としては、水またはアルコールが使用される。さらに水に、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒を添加した混合溶媒も好ましく使用される。ゲル化溶媒の種類および浸漬温度は、得られる複合膜のRO膜特性に大きな影響を及ぼす。例えば、水とN,N-ジメチルアセトアミドとの混合溶媒を用いた場合、0～30℃、好ましくは0～15℃の温度で浸漬すること

が好ましい。

続いて、得られた複合膜を、水で洗浄するかあるいは水中に浸漬して、活性層に残存する溶媒、非溶剤または金属塩を除去する。この時の水温は0～40℃が好ましい。

さらに、複合膜を、水；メタノールあるいはエタノールなどの有機化合物の水溶液；または塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの無機化合物の水溶液中で、加熱処理することによって、膜のRO膜特性および耐圧密性が向上する。このときの水または水溶液の温度は、30～100℃が好ましい。加熱時間は加熱温度に依存し、30～50℃の低温下では、12時間以上、100℃付近の高温下では、30分程度が好ましい。

このようにして得られた複合膜は、任意の方法で、管状、海苔巻き状、あるいはブリーツ型に成形してモジュール化することによって、選択透過性膜として使用される。

本発明の複合膜は、このように、多孔性基材である支持層の表面に、均一で緻密な微細孔構造を

有する活性層が形成されており、優れた選択透過性を有し、RO膜、UF膜などの選択透過性膜として好適である。特に、本発明の複合膜は、透水性、塩除去性および耐圧密性に優れ、RO膜として好適に使用される。

このように、本発明の複合膜は、RO膜として、海水の淡水化、医薬品用の滅菌水の製造、半導体工業用の超純水の製造、排水処理、食品の濃縮などに；UF膜として、食品工業、医薬品工業、醸造、発酵などの分野で用いられ得る。

#### (実施例)

以下に本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

コポリアミドの還元粘度、複合膜の分離性能、および耐圧密性は以下の方法によって評価した。

#### (1)還元粘度の測定

還元粘度は以下の条件で測定した。

溶媒 : N-メチル-2-ピロリドン

(三菱化成株式会社)

溶液濃度：0.5gポリマー/dl溶媒

測定温度：30℃

粘度管：ウベローデ粘度管

## (2)分離性能の評価

平膜逆浸透性能連続評価装置を用いて、以下の条件で、膜の透水速度、および塩除去率を測定した。

供給液：3.5%食塩水

供給圧力：55kg/cm<sup>2</sup>

供給液温度：25℃

回収率：5%以下

測定開始から2時間後の3分間の透液量を透水速度とした。塩除去率は、供給液および透過液の食塩濃度より次式にしたがって求めた。各液の食塩濃度は、電導度計を用いて通常の方法により求めた。

$$\text{塩除去率}(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

式中、 $C_p$ は、透過液中の食塩濃度を表し、 $C_f$ は、供給液中の食塩濃度を表す。

まで冷却した後、イソフタル酸ジクロリド63.342kg(312モル)を添加し、重合反応を開始させた。約5℃の低温下で約30分、さらに室温下で約30分攪拌して重合を完結させた。

反応終了後、反応溶液を1000ℓの水中に投入し、ポリマーを析出沈殿させる。次いで、得られたポリマーを細粉化し、この粉砕物を純水を用いて4回洗浄してポリマー中の未反応物、溶媒などを除去した。約80～100℃の熱風で約48時間、ポリマーを乾燥した。得られたポリマーの収率はほぼ100%であった。還元粘度( $\eta_{sp}/C$ )は、1.15であった。

## (B)複合膜の調製

上記で調製したコポリアミド20重量部、N,N-ジメチルアセトアミド78重量部、および塩化リチウム2重量部を混合して、製膜液とした。この製膜液を多孔性基材であるポリエステル織布に室温下で塗布した。このとき製膜液が流延した後の製膜液の厚みは約300μmであった。110℃の熱風乾燥器中にこの製膜液を塗布した膜を入れ、10分間放置して乾燥させた。次いでこの膜を25℃の水(ゲル化

## (3)耐圧密性の評価

複合膜を80℃の温水中で20分間熱処理した後、(2)項と同様の条件で逆浸透性能評価を行った。そして、測定開始2時間後の透水速度を $FR_1$ 、 $t$ 時間後の透水速度を $FR_t$ とし、次式より得られる圧密化係数 $n$ で、膜の耐圧密性を評価した。評価時間( $t$ )は、約100時間である。

$$FR_t/FR_1 = (t/2)^{-n}$$

$n$ 値が0に近いほど、膜の耐圧密性が優れていることを示す。実用的には、 $n$ は、0.03以下であることが好ましい。

## 実施例1

### (A)コポリアミドの調製

窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた500ℓの反応容器に、窒素気流下で、無水ピペラジン5.375kg(52.4モル)および4,4'-ジアミノジフェニルスルホン61.97kg(249.6モル)を入れる。続いて、酸捕捉剤としてピリジン50kg(624モル)、反応溶媒としてN-メチルピロリドン470ℓを加え、充分に攪拌して均一溶液とする。この溶液を約5℃

溶媒)中に入れ2時間放置して、本発明の複合膜を得た。さらにこの複合膜を、80℃の水に約20分間浸漬して熱処理を行った。

得られた複合膜の分離性能および耐圧密性を評価した結果を下表に示す。下表には以下の実施例2～6で得られた複合膜についての結果も同時に示されている。表から、ここで得られた複合膜が優れたRO膜特性を有していることがわかる。

## 実施例2

ゲル化溶媒として0.5℃の氷水を用いたこと以外は、実施例1と同様にして複合膜を得た。得られた複合膜は優れた分離性能と耐圧密性を示した。

## 実施例3

ゲル化溶媒として45%N,N-ジメチルアセトアミド水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして複合膜を得た。得られた複合膜は優れた分離性能と耐圧密性を示した。

## 実施例4

### (A)コポリアミドの調製

共重合モノマーとして、無水ピペラジン8.062k

g (93.6モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン54.23kg (218.4モル) およびテレフタル酸ジクロリド53.3kg (312モル) を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコポリアミドを得た。得られたコポリアミドの収率および還元粘度は、それぞれ99%および0.79であった。

#### (B) 複合膜の調製

上記で調製したコポリアミド20重量部、N,N-ジメチルアセトアミド76.5重量部、無水ポリグリセリン(数平均分子量480、坂本薬品製)2重量部および塩化カルシウム6水和物1.5重量部を混合して、製膜液としたこと以外は、実施例1と同様にして複合膜を得た。

得られた複合膜は優れた分離性能と耐圧密性を示した。

#### 実施例 5

ゲル化溶媒として0.5℃の水水を用いたこと以外は、実施例4と同様にして複合膜を得た。得られた複合膜は優れた分離性能と耐圧密性を示した。

#### 実施例 6

ゲル化溶媒として45%N,N-ジメチルアセトアミド水溶液を用いたこと以外は、実施例4と同様にして複合膜を得た。得られた複合膜は優れた分離性能と耐圧密性を示した。

#### 比較例 1

実施例1と同様の製膜液を、110℃のノズルから押しだし、5℃の水中に浸漬してゲル化させて、中空糸膜を得た。この中空糸膜は、本発明の複合膜に比して、分離性能、耐圧密性がともに劣っている。

#### 比較例 2

実施例2と同様の製膜液を、110℃のノズルから押しだし、5℃の水中に浸漬してゲル化させて、中空糸膜を得た。この中空糸膜は、本発明の複合膜に比して、分離性能、耐圧密性がともに劣っている。

(以下余白)

表

	膜の形態	分離性能		耐圧密性 m値
		透水速度 ( $\ell/3\text{min}$ )	塩除去率 (%)	
実施例1	複合膜	215.4	96.5	0.025
実施例2	複合膜	126.3	98.2	0.023
実施例3	複合膜	171.1	97.5	0.027
実施例4	複合膜	325.5	98.4	0.024
実施例5	複合膜	370.1	98.0	0.026
実施例6	複合膜	285.6	97.1	0.028
比較例1	中空糸膜	62	99.1	0.075
比較例2	中空糸膜	95	99.3	0.038

#### (発明の効果)

本発明の複合膜は、このように高い塩除去率と透水性を有し、耐圧密性に優れ、逆浸透膜として好適に用いられる。さらに、本発明の複合膜は、分離性能および耐圧性に優れるので、限外濾過膜などの選択透過性膜としても好適に使用され得る。

以上

代理人 弁理士 山本秀策